

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-298504

(43)Date of publication of application : 10.12.1990

(51)Int.Cl.

C08F 20/26

C08F 2/44

C08F 20/26

C08F 20/38

H01M 6/18

H01M 10/40

(21)Application number : 01-118680

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.1989

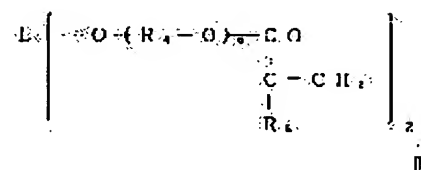
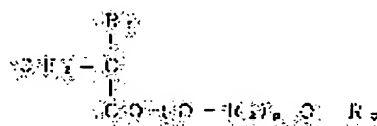
(72)Inventor : YASUNAMI SHOICHIRO

(54) HIGH POLYMER SOLID ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the novel title electrolyte capable of exhibiting high ion conductivity in the vicinity of ambient temperature and having excellent film forming properties by thermally polymerizing a specific monomer in the presence of a salt of a specific metal ion and carbonates and forming the resultant polymer into a high polymer matrix.

CONSTITUTION: The aimed electrolyte obtained by thermally polymerizing a monomer expressed by formula I and/or formula II (R1 and R5 are H, alkyl, etc.; R2 and R4 are lower alkylene; R3 is H, alkenyl, etc.; L is coupling group of z valent; P and q are 1-30; z is ≥2) in the presence of a salt (preferably Li salt of LiPF6, etc.) of metal ion belonging to at least periodic table Ia or IIa group and carbonates (preferably ethylene carbonate and propylene carbonate) and forming the resultant polymer into a high polymer matrix. Furthermore, heat polymerization are preferably carried out at 50-120° C for 0.1-3hr using a heat polymerization initiator.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)12月10日

C 08 F 20/26
2/44
20/26
20/38
H 01 M 6/18
10/40

MML A 8620-4 J
MCQ 8215-4 J
MMV B 8620-4 J
MMU 8620-4 J
E 8222-5 H
A 8222-5 H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

⑯ 発明の名称 高分子固体電解質

⑰ 特 願 平1-118680

⑱ 出 願 平1(1989)5月15日

⑲ 発 明 者 安 波 昭 一 郎 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

㉑ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

高分子固体電解質

2. 特許請求の範囲

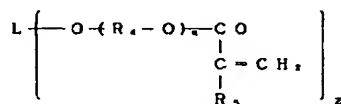
少なくとも下記一般式(Ⅰ)及び/又は(Ⅱ)

で表わされる単量体を、少なくとも同期律表1a
又は1b族に属する金属イオンの塩及びカーボネート類の存在下で、加熱重合せしめて高分子マトリックスに形成することを特徴とする高分子固体電解質。

一般式(Ⅰ)



一般式(Ⅱ)

(式中、R₁、R₂は水素原子、アルキル基、塩素原

子又はシアノ基を表わし、R₂、R₃は低級アルキレン基を表わす。R₃は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、-CO-R₃基又は-SO₂-R₃基を表わし、R₄はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基を表わす。Lはz個の連結基を表わす。p、qはそれぞれ独立に1~30の整数であり、zは2以上の整数を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高分子固体電解質に係り、特に帯電防止材料や電池及び他の電気化学デバイス用材料として好適な高分子固体電解質に関するものである。

(従来の技術)

固体電解質を帯電防止用材料や電池や電気化学的デバイスに適用していくためには良好なイオン伝導性を持つのみならず、製膜性に優れていること、保存安定性が良好であること、材料の製造が容易であることも必要である。しかしながらこのような必要性能を全て満足する固体電解質は、こ

れまで開発されていなかった。

たとえば、 $\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_x\text{P}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_{11}$ ($0 \leq x \leq 3$) のような無機固体電解質は良好なイオン伝導性を有することが知られている(エム・エス・ウィットニングハム(H. S. Whittingham)ら、ジャーナル オブ ケミカル フィジックス(Journal of Chemical Physics), 54巻, 414頁(1971年)、エイ・クリアフィールド(A. Clearfield)ら、ソリッド ステート イオニクス(Solid State Ionics), 9/10巻, 895頁(1983年))が、機械的強度が著しく弱く、可塑性膜への加工性に劣るという致命的欠点をもっている。

ポリエチレンオキサイド(以下PEOと略す)は種々の周期律表Ⅰa族又はⅡa族に属する金属イオンの塩、たとえば LiCF_3SO_3 、 LiI 、 LiClO_4 、 NaI 、 NaCF_3SO_3 、 KCF_3SO_3 などと固体電解質として機能する錯体を形成し、比較的良好的なイオン伝導性を示し(たとえばビー・バーシスタ(P. Vashista)らによってファスト・イオン・トランスポート・イン・ソリッド(Fast Ion Transport

in Solid), 131頁(1979年)に報告されている)、また高分子特有の粘弾性、柔軟性を具備しており、加工性も良好であるとともに保存安定性も良好である。

しかしながらPEOのイオン伝導性は温度依存性が大きく、60℃以上では良好なイオン伝導性を示すものの室温付近になるとイオン伝導性が著しく悪化してしまい、広い温度領域でも使用できるような汎用性のある商品に届くことは困難であった。

このようなPEO系固体電解質の持つイオン伝導性が室温付近で著しく悪化するという問題を克服する方法として、特開昭62-139266号に通常の分子量のPEOに分子量1,000以下の低分子量のPEOを混合して用いる方法が提案されている。しかしながら、この方法では従来の問題に対し本質的な解決手段を提供するに至っていない。すなわち多量の低分子量PEOを混合すれば、室温付近のイオン伝導性は良化するものの製膜性の低下が著しく、フィルム化が困難となってしまうもの

- 3 -

であった。

さらにポリフォスファゼンの側鎖に低分子量PEOを導入する方法がディー・エフ・シュライパー(D. F. Shriver)らによってジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ(Journal of American Chemical Society), 106巻, 6854頁(1984年)に報告されているが、この材料は大量合成が困難であり、実用上の適性がなく、また室温付近の低温におけるイオン伝導性も不十分であった。

さらにポリシロキサンの一部に低分子量PEOを導入し、これを薄膜化した材料が渡辺らによってジャーナル・オブ・パワー・ソース(Journal of Power Sources), 20巻, 327頁(1987年)に報告されているが、この材料においては低分子量PEOの導入率が低いためにイオン伝導性が低く、実用に供し得ないものであった。

低分子量PEOを用いてイオン伝導性を向上させる方法として、ビニル系ポリマーの側鎖に低分子量PEOをエステル結合で導入するという方法

- 4 -

がディー・ジェイ・バニスター(D. J. Banister)らによって、ポリマー(Polymer), 25巻, 1600頁(1984年)に、報告されている。しかしながらこの材料においては成膜性に劣り、また室温付近のイオン伝導性も不十分であった。

また、PEOを側鎖に持つアクリロイル化合物の架橋マトリックスに低分子量のPEOを含浸させた材料が特開昭63-135477号に示されている。しかしながら、この材料においてもイオン伝導度を十分に高められないという問題点があり、この材料もまた実用的デバイスへの適用は不可能なものであった。

〔発明が解決しようとする課題〕

以上のように従来のPEOとアルカリ金属からなる固体電解質では室温付近のイオン伝導度が著しく低いか又は成膜性に著しく劣ってしまうという2つの問題点を同時に解決し満足せしめることができず、これら2つの問題点を同時に解決できる固体電解質の開発が望まれていた。

従って、本発明の目的は室温付近でも高いイオ

- 5 -

- 6 -

ン伝導性を示し、かつ成膜性に優れた新規な固体電解質を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

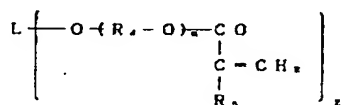
本発明者らは上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、

少なくとも下記一般式〔Ⅰ〕及び／又は〔Ⅱ〕で表わされる単量体を、少なくとも周期律表Ⅰa又はⅡa族に属する金属イオンの塩及びカーボネート類の存在下で、加熱重合せしめて高分子マトリックスに形成することを特徴とする高分子固体電解質によって解決された。

一般式〔Ⅰ〕



一般式〔Ⅱ〕



- 7 -

く、水素原子、アルキル基、塩素原子又はシアノ基を表わし、好ましくは水素原子、炭素数1〜3のアルキル基である。R₂及びR₃はそれぞれ独立に炭素数1〜6の直鎖状又は分枝状のアルキレン基を表わし、好ましくは炭素数1〜3の直鎖状又は分枝状のアルキレン基であり、特に好ましくは

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH_2CH_2- \end{array}$ 又は $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH_2CH- \end{array}$ である。R₄は水素原子、炭素数1〜12の置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、-CO-R₅基又は-SO₂-R₅基を表わし、R₅は炭素数1〜11のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表わし、これらの基は置換基を有してもよい。

R₂又はR₃で表わされる基のうち、アルキル基とアルケニル基の置換基の例としてはハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アミノ基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アリーロキシ基、

(式中、R₁、R₂は水素原子、アルキル基、塩素原子又はシアノ基を表わし、R₃、R₄は低級アルキレン基を表わす。R₅は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、-CO-R₅基又は-SO₂-R₅基を表わし、R₆はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基を表わす。Lはz個の連結基を表わす。p、qはそれぞれ独立に1〜30の整数であり、zは2以上の整数を表わす。)

本発明で用いられる高分子化合物はそれ自身ポリアルキレンオキシド基を側鎖に有することから誘電率が高く、支持電解質を溶解、解離する能力を有しているが、さらに、本発明で用いられる高分子化合物にイオン伝導性の高いカーボネート類を含浸させることにより、驚くべきことに室温付近のイオン伝導度が従来知られているPEO高分子固体電解質材料に比べて著しく増大した。

以下一般式〔Ⅰ〕及び〔Ⅱ〕について詳しく説明する。

R₁及びR₂はそれぞれ同じでも異なってもよ

- 8 -

アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルールスルホニル基、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

R₄又はR₅のアリール基およびアラルキル基の置換基の例としては炭素数1〜20のアルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子)、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、水酸基、カルボキシ基、スルホ基、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド)、スルホンアミド基、カルバモイル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アルコキシ基(例えばメトキシ)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ)、ニトロ基、ホルミル基、アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基等を挙げることができる。上記アルキル基に置換可能な基として

- 9 -

- 10 -

は、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、カルバモイル基、アシルオキシ基、アシル基、ニトロ基等を挙げることができ、これらの置換基は複数有してもよい。

R_2 は好ましくは水素原子、炭素数 1~8 の置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基又はアリール基であり、例としては、水素原子、メチル、エチル、ヘキシル、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、アリル、フェニル等が挙げられる。

p 、 q はそれぞれ独立に 1~30 の整数であり、好ましくは 1~20、更に好ましくは 2~15 の整数である。 z は 2 以上の整数であり、好ましくは 2~4 の整数である。

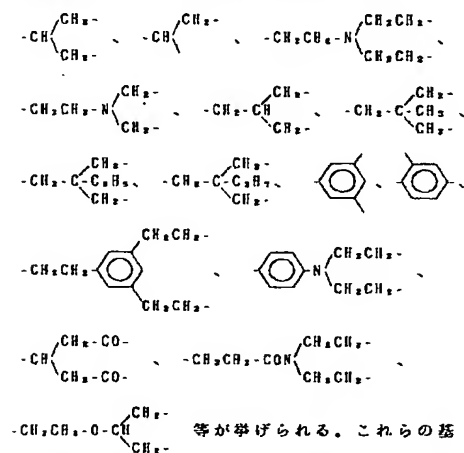
L は z 価の連結基を表わす。 $z=2$ のとき L はアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、

$-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}-$ 、 $-\text{N}-$ 、又はこれらの組み合わせられた連結基を表わす。 $z=2$ のとき L の好ましい例としては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_x-$ 、 $-(\text{CH}_2)_x-$ 、

- 1 1 -

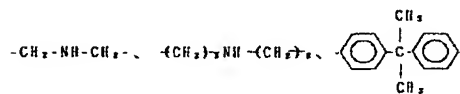
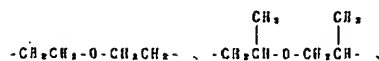
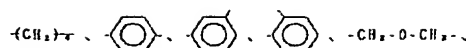
アルコキシ基である。 L_1 、 L_2 、 L_3 はそれぞれ同じでも異なってもよく、 $z=2$ のときの L と同義である。 b 、 c 、 d はそれぞれ独立に 0 又は 1 である。

$z=3$ のとき、 L の好ましい例としては



は置換基を有していてもよく、置換基の例としては R_2 で述べた置換基が挙げられる。

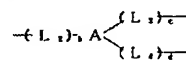
- 1 3 -



などである。これらの基は炭素数 1~16 のものが好ましく、またこれらの基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては R_2 で述べた置換基が挙げられる。

$z=3$ のとき L は下記一般式 (III) で表わされる。

一般式 (III)



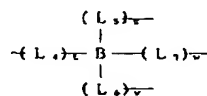
式中、 A は $-\text{N}-$ 、 C_6H_4 、 C_6H_2 、 C_6H_3 を表わ

し、 R_2 は水素原子又は炭素数 1~8 のアルキル基、

- 1 2 -

$z=4$ のとき L は下記一般式 (IV) で表わされる。

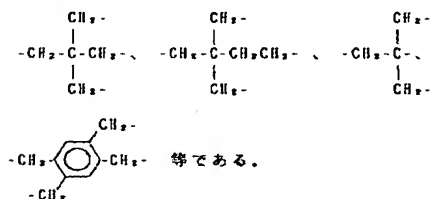
一般式 (IV)



式中 B は $-\text{C}-$ 、 C_6H_4 、 C_6H_2 、 C_6H_3 を表わ

し、 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 はそれぞれ同じでも異なってもよく $z=2$ のときの L と同義である。 e 、 u 、 v 、 w はそれぞれ独立に 0 又は 1 である。

$z=4$ のとき L の好ましい例としては



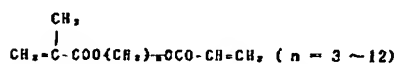
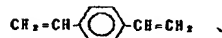
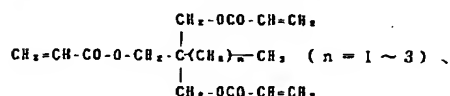
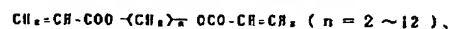
本発明に用いられる高分子化合物は一般式 (I)

- 1 4 -

および又は〔Ⅱ〕から誘導されるくり返し単位
 の他に他のモノマー成分から誘導されるくり返し
 単位を含んでもよい。他のモノマー成分の例とし
 ては、アクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -
 アルアクリル酸（例えばメタクリル酸など）、こ
 れらのアクリル酸類から誘導されるアミドもしく
 はエステル（例えば、アクリルアミド、メタクリ
 ルアミド、 n -ブチルアクリルアミド、 t -ブチ
 ルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、
 メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -
 プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、
 t -ブチルアクリレート、 iso -ブチルアクリレ
 ート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -オ
 クチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メ
 チルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -
 ブチルメタクリレートおよび β -ヒドロキシノ
 タクリレート）、ビニルエステル（例えばビニル
 アセテート、ビニルプロピオネートおよびビニル
 ラウレート）、アクリロニトリル、メタクリロニ
 トリル、芳香族ビニル化合物（例えばスチレンお

よびその誘導体、例えばビニルトルエン、ジビ
 ルベンゼン、ビニルアセトフェニノンおよびスル
 ホスチレン）、イタコン酸、シトラコン酸、クロ
 トン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキル
 エーテル（例えばビニルエチルエーテル）、マレ
 イン酸エステル、 N -ビニル-2-ピロリドン、
 N -ビニルピリジンおよび2-および4-ビニル
 ピリジン等が挙げられる。

さらに、共重合体モノマーの例として



等が挙げられるが、これらに限定されるものでは
 ない。

- 15 -

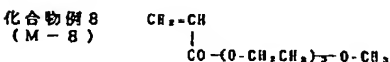
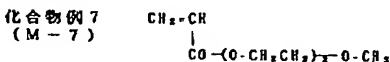
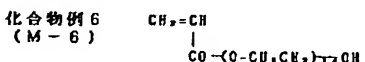
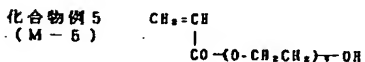
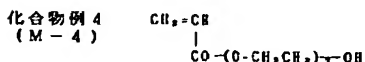
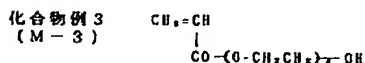
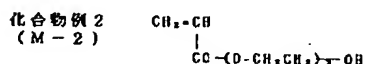
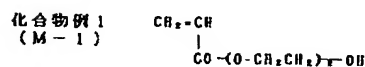
本発明に用いられる高分子化合物は一般式〔Ⅰ〕
 又は〔Ⅱ〕から誘導されるくり返し単位の少なく
 とも一種を含有するが、好ましくは一般式〔Ⅰ〕
 から誘導されるくり返し単位及び一般式〔Ⅱ〕か
 ら誘導されるくり返し単位をともに含有する。

一般式〔Ⅰ〕から誘導されるくり返し単位は高
 分子化合物中50モル％以上含有されるのが好まし
 い。更に好ましくは90モル％以上である。

一般式〔Ⅱ〕から誘導されるくり返し単位は高
 分子化合物中 0.5~50モル％含有されるのが好ま
 しく、更に好ましくは1~10モル％である。

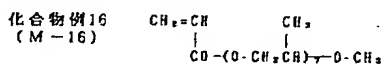
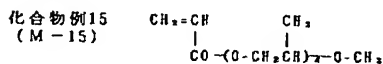
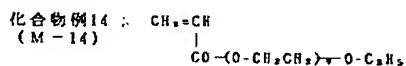
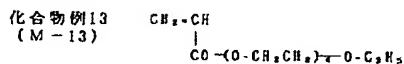
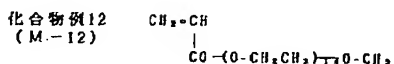
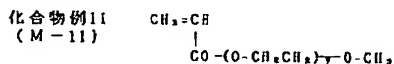
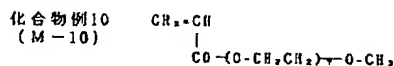
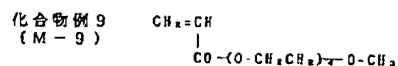
また、本発明に用いられる高分子化合物は一般
 式〔Ⅰ〕又は〔Ⅱ〕から誘導されるくり返し単位
 の少なくとも一種を複数持ってもよい。

以下に一般式〔Ⅰ〕で表わされるモノマー例を
 示すが、これらに限定されるものではない。

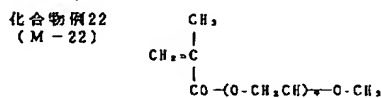
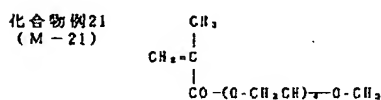
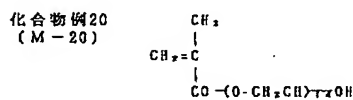
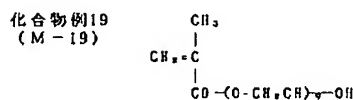
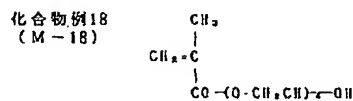
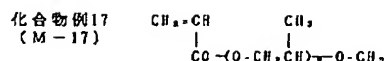


- 17 -

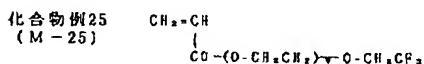
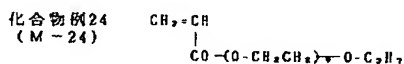
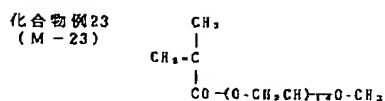
- 18 -



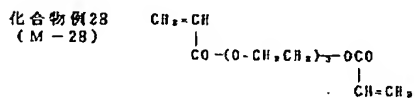
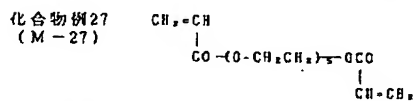
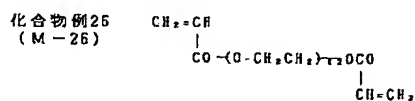
- 19 -



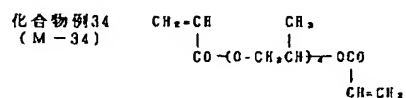
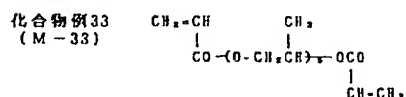
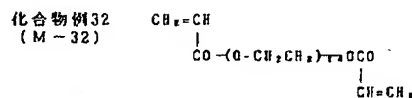
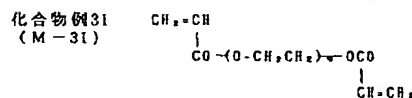
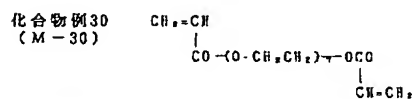
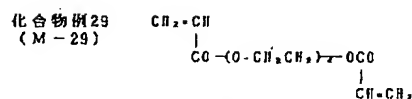
- 20 -



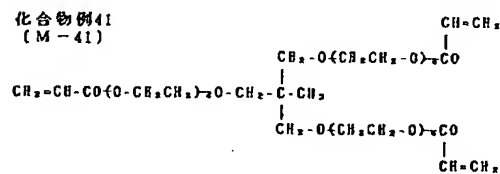
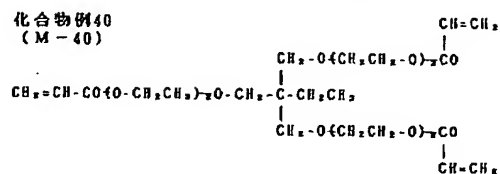
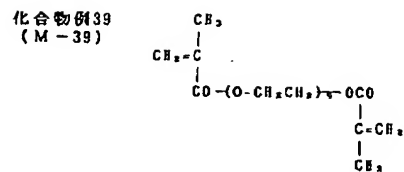
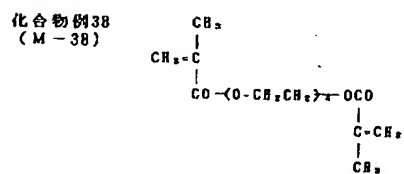
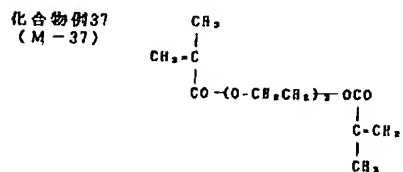
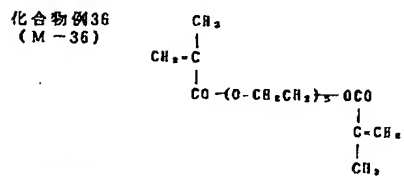
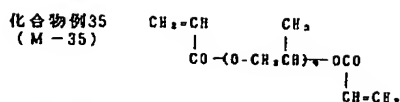
以下に一般式〔II〕で表わされるモノマー例を示すが、これらに限定されるものではない。



- 21 -

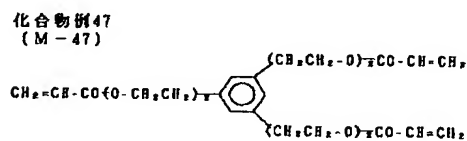
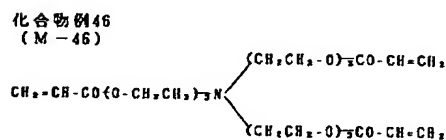
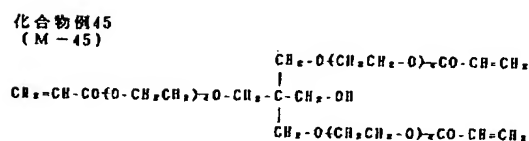
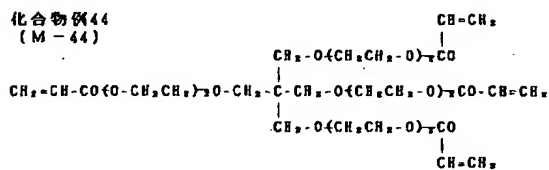
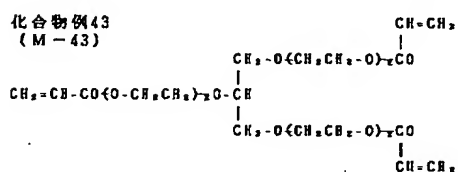
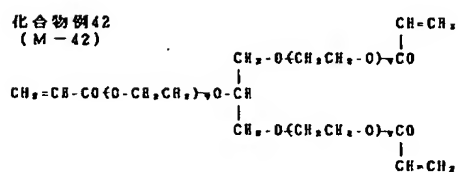


- 22 -



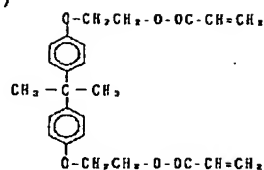
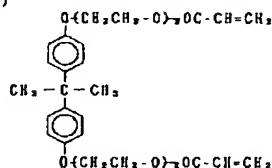
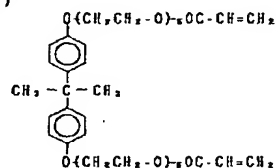
- 2 3 -

- 2 4 -



- 2 5 -

- 2 6 -

化合物例48
(M-48)化合物例49
(M-49)化合物例50
(M-50)

- 27 -

本発明に用いられる高分子化合物は相当するモノマーの加熱重合によって形成する。

相当するモノマーの加熱重合によって高分子化合物を形成する場合に、全モノマーに対して0.01~5mol%の重合開始剤を加えておくと、重合時間を短縮できる。重合開始剤としては、アゾビス化合物、パーオキサイド、ヒドロパーオキサイド、レドックス触媒など、たとえば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、tert-ブチルパーオクトエート、ベンゾイルパーオキサイド、イソプロピルパーカーボネート、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライドなどがある。

以下に本発明に用いられる高分子化合物の代表例を示すが、これらに限定されるものではない。

- 28 -

表 1

化合物例	一般式(I)で表わされるモノマー(x)	一般式(II)で表わされるモノマー(y)	その他のモノマー(z)	モノマーのモル比 x/y/z
P-1	M-9	M-29	—	95/5/0
P-2	"	"	—	93/7/0
P-3	"	"	—	91/9/0
P-4	M-10	"	—	95/5/0
P-5	"	"	—	90/10/0
P-6	"	"	—	94/6/0
P-7	"	M-30	—	98/2/0
P-8	"	"	—	95/5/0
P-9	"	"	—	93/7/0
P-10	"	"	—	90/10/0
P-11	M-11	M-29	—	95/5/0
P-12	"	"	—	90/10/0
P-13	"	"	—	96/4/0
P-14	"	"	—	95/5/0
P-15	"	M-31	—	95/5/0
P-16	"	"	—	90/10/0
P-17	"	"	—	97.5/2.5/0

- 29 -

表 1 (続き)

化合物例	一般式(I)で表わされるモノマー(x)	一般式(II)で表わされるモノマー(y)	その他のモノマー(z)	モノマーのモル比 x/y/z
P-18	M-11	M-31	—	92.5/7.5/0
P-19	"	M-30	—	90/10/0
P-20	"	"	—	95/5/0
P-21	M-5	M-31	—	90/10/0
P-22	"	"	—	95/5/0
P-23	M-12	M-31	—	90/10/0
P-24	"	"	—	95/5/0
P-25	"	M-29	—	90/10/0
P-26	"	"	—	95/5/0
P-27	"	M-30	—	90/10/0
P-28	"	"	—	95/5/0
P-29	"	M-39	—	95/5/0
P-30	M-11+M-22 (1/1モル比)	M-29	—	98/2/0
P-31	"	"	—	95/5/0
P-32	M-5+M-11 (1/1モル比)	M-30	—	90/10/0
P-33	"	"	—	95/5/0
P-34	M-11	M-29+M-30 (1/1モル比)	—	90/10/0

- 30 -

表 1 (续表 2)

化合物例	一般式〔Ⅰ〕で 表わされる モノマー (x)	一般式〔Ⅱ〕で 表わされる モノマー (y)	その他の モノマー (z)	モノマーの モル比 x/y/z
P-35	M-11	M-29+M-30 (1/1モル比)	—	95/5/0
P-36	M-17	—	—	90/10/0
P-37	"	"	—	98/2/0
P-38	"	M-35	—	95/5/0
P-39	"	"	—	90/10/0
P-40	"	"	—	93/7/0
P-41	M-9	M-31	—	90/10/0
P-42	"	"	—	98/2/0
P-43	"	"	—	97/3/0
P-44	"	M-32	—	90/10/0
P-45	"	"	—	95/5/0
P-46	"	"	—	97/3/0
P-47	M-11	M-39	—	95/5/0
P-48	"	"	—	90/10/0
P-49	"	M-45	—	95/5/0
P-50	"	—	E-1	90/0/10
P-51	"	—	"	93/0/7

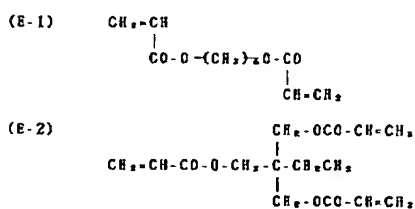
- 31 -

表 1 (続き 3)

化合物例	一般式 (I) で 表わされる モノマー (x)	一般式 (II) で 表わされる モノマー (y)	その他の モノマー (z)	モノマーの モル比 x/y/z
P-52	M-11	—	E-2	90/0/10
P-53	"	—	"	97/0/3
P-54	"	M-31	E-2	90/5/5
P-55	"	"	"	95/3/2
P-56	"	M-43/M-31 (1/10モル比)	"	95/2/3
P-57	M-10	M-29	"	95/2/3
P-58	"	"	"	98/1/1
P-59	M-12	M-30	"	90/5/5
P-60	"	M-40/M-30 (1/5 モル比)	"	97/2/1
P-61	M-17	M-31	"	90/8/2
P-62	"	"	"	95/4/1
P-63**	M-9	M-29	—	90/10/0
P-64**	M-9	M-30	—	85/15/0
P-65**	—	M-29	—	0/100/0
P-66	—	M-29	—	0/100/0
P-67	—	M-31	—	0/100/0

** P-63~P-65は重合開始剤を用いないで高分子化したものである。

- 32 -



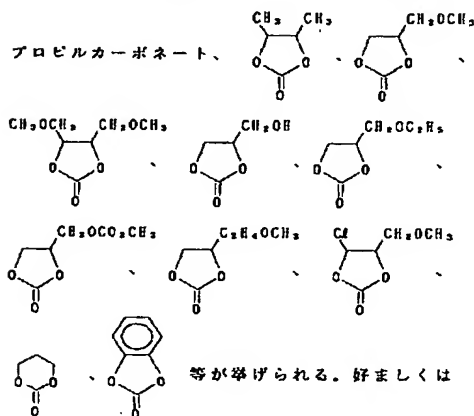
本発明に用いられる周期律表Ⅰa族又はⅡa族に属する金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムのイオンが好ましく、代表的な金属イオンの塩としては、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{CO}_2$ 、 LiSCN 、 NaI 、 NaCF_3SO_3 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KSCN 、 KPF_6 、 KClO_4 、 KAsF_6 などが挙げられる。更に好ましくは、上記Li塩である。これらは1種又は2種以上を混合してもよい。

本発明に用いられる高分子化合物と金属イオンの塩の比率は、金属イオンの塩 1 モルに対してポリアルキレンオキシド単位を 2～50 倍単位の比率で含有されるのが好ましい。更に好ましくは、6

〜30倍単位である。比率が高すぎるとガラス転移温度(T_g)が上がりイオン伝導性が低下し、また比率が低くすぎると有効イオン濃度が低下し、イオン伝導性も低下してしまう。

また、NBu₄BF₄等のような他の電解質と混合して使用してもよい。

本発明に用いられるカーボネート類の例としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、エチルカーボネート、



- 34 -

エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートである。これらのカーボネート類は1種又は2種以上を混合して用いてもよい。

カーボネート類は全モノマーに対して30～300モル%、好ましくは40～200モル%で使用される。

本発明の高分子電解質は、上記金属イオンの塩及びカーボネート類化合物をモノマーとともに含有させた後に、重合せしめて高分子マトリックス化したものである。

また本発明の高分子電解質を形成するときに、本発明に用いられるモノマーと上記金属イオンの塩とともに溶解する溶媒を用いても良い。この溶媒の好ましい例としてはアセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、イソプロパノール、エタノール、ジメトキシエタンなどの沸点100℃以下の溶媒が挙げられる。

以下に本発明の高分子電解質の一般的形成法を示す。

一般式〔I〕及び／又は〔II〕で表わされるモノマー、周期律表I。又はII。族に属する金属イ

オンの塩、カーボネート類及び加熱重合開始剤の所定量を沸点100℃以下の有機溶媒に溶解し、テフロン板上にキャストした。このキャスト液を窒素ガス又はアルゴンガス雰囲気下、40～150℃（好ましくは50～120℃）で0.1～10時間（好ましくは0.1～3時間）反応させ、さらに50～200mmHgの減圧下で0.5～2時間乾燥させて、無色で透明性にすぐれた薄膜を得た。

〔実施例〕

以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3$ 4g (10mmol)、
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.18g
 (6×10^{-4} mol)、 LiClO_4 0.4g、エチレンカーボネート(BC)2ml、及びベンゾイルペルオキシド0.03gをアセトン5mlに溶解させ、テフロン板上にキャストした。このキャスト液をアルゴンガス雰囲気下、80℃で3時間重合させ、さらに80mmHgの減圧下で1時間乾燥して表2中に

- 3 5 -

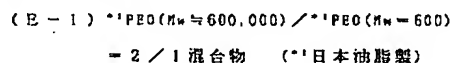
示した無色で透明性に優れた薄膜Na(1)を得た。

エチレンカーボネートの量又は高分子化合物の種類（高分子化合物を構成するモノマーについては表1参照）を表2のように換える以外は、薄膜Na(1)と全く同様の操作でNa(2)、(3)の薄膜を得た。

また、エチレンカーボネートの代わりにプロピレンカーボネート(PC)を用い、高分子化合物の種類を表2のように換え、薄膜Na(1)と同様の操作でNa(4)～(6)の薄膜を得た。

さらに上記と同様の方法で、表2に示した薄膜Na(7)～(30)を得た。

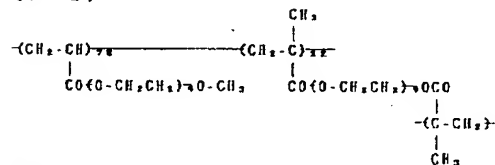
また、比較例として特開昭62-47713号に記載された下記の化合物(E-1)からなる薄膜(A)、(B)、(C)を得た。



さらに比較例として、特開昭63-135477号に記載されている下記の化合物からなる薄膜(D)、(E)、(F)を作成した。

- 3 6 -

(E-2)



薄膜(D): (E-2)/PEO($M_w \approx 200$) = 4/1 (重量比)

薄膜(E): (E-2)/PEO($M_w \approx 200$) = 4/2 (")

薄膜(F): (E-2)/PEO($M_w \approx 400$) = 4/2 (")

このようにして得た薄膜についてステンレス/薄膜/ステンレスからなる試料を作成し、0.1Hz～10万Hzでインピーダンスを測定し(25℃)、Cole-Coleプロットからイオン伝導度を求めた。

また、成膜性は次の方法で求めた。ガラス板上にキャスト法にて薄膜を形成し、1mmのサファイア針を用いて耐引張テストを行ない、フィルムが破壊し傷あとが残ったときの針にかけた荷重を求め、引張強度とした。

上記の評価結果を表2に示した。

- 3 7 -

- 3 8 -

表 2 (続き2)

No	高分子化合物	Li塩	カーボネート化合物	PEO単位/1	重合方法	イオン伝導度 (g/cm)	引張強度 (g)
(19)	P-11 4g	LiClO ₄	プロピレンカーボネート 2ml	12	加熱重合	5.0×10^{-4}	260
(20)	"	"	" 4ml	16	"	7.9×10^{-4}	235
(21)	P-54 4g	"	エチレンカーボネート 2ml	8	"	3.9×10^{-4}	250
(22)	"	"	" 4ml	"	"	5.6×10^{-4}	250
(23)	"	"	" 4ml	12	"	5.5×10^{-4}	240
(24)	P-57 4g	"	プロピレンカーボネート 2ml	8	"	4.9×10^{-4}	255
(25)	"	"	" 4ml	8	"	7.8×10^{-4}	230
(26)	"	"	" 4ml	12	"	8.5×10^{-4}	235
(27)	P-63 4g	"	" 4ml	8	"	4.1×10^{-4}	215

表 2 (続き3)

No	高分子化合物	Li塩	カーボネート化合物	PEO単位/1	重合方法	イオン伝導度 (g/cm)	引張強度 (g)
(28)	P-65 4g	LiClO ₄	プロピレンカーボネート 4ml	8	加熱重合	2.0×10^{-4}	205
(29)	P-66 4g	"	" 4ml	"	"	1.9×10^{-4}	265
(30)	P-67 4g	"	" 4ml	"	"	2.1×10^{-4}	230
(A)	E-1	LiClO ₄	—	32	—	1.2×10^{-3}	75
(B)	"	"	—	16	—	2.5×10^{-3}	75
(C)	"	"	—	8	—	2.8×10^{-3}	85
(D)	E-2	"	—	32	加熱重合	6.5×10^{-3}	200
(E)	"	"	—	16	"	5.9×10^{-3}	185
(F)	"	"	—	8	"	4.5×10^{-3}	180

表 2

No	高分子化合物	Li塩	カーボネート化合物	PEO単位/1	重合方法	イオン伝導度 (g/cm)	引張強度 (g)
(1)	P-6 4g	LiClO ₄	エチレンカーボネート 2ml	8	加熱重合	3.2×10^{-4}	270
(2)	"	"	" 4ml	"	"	4.8×10^{-4}	230
(3)	P-9 4g	"	" 2ml	"	"	2.9×10^{-4}	265
(4)	"	"	プロピレンカーボネート 4ml	"	"	4.0×10^{-4}	235
(5)	P-11 4g	"	" 2ml	"	"	3.5×10^{-4}	235
(6)	"	"	" 4ml	"	"	5.6×10^{-4}	230
(7)	P-12 4g	"	" 2ml	"	"	3.1×10^{-4}	>300
(8)	"	"	" 4ml	"	"	6.5×10^{-4}	290
(9)	P-13 4g	"	" 2ml	"	"	4.5×10^{-4}	285

表 2 (続き1)

No	高分子化合物	Li塩	カーボネート化合物	PEO単位/1	重合方法	イオン伝導度 (g/cm)	引張強度 (g)
(10)	P-13 4g	LiClO ₄	プロピレンカーボネート 4ml	8	加熱重合	7.7×10^{-4}	225
(11)	P-16 4g	"	" 2ml	"	"	4.0×10^{-4}	235
(12)	"	"	" 4ml	"	"	9.5×10^{-4}	230
(13)	P-17 4g	"	" 2ml	"	"	4.8×10^{-4}	230
(14)	"	"	" 4ml	"	"	7.1×10^{-4}	270
(15)	P-18 4g	"	" 2ml	"	"	3.9×10^{-4}	275
(16)	"	"	" 4ml	"	"	6.8×10^{-4}	245
(17)	P-20 4g	"	" 2ml	"	"	5.5×10^{-4}	265
(18)	"	"	" 4ml	"	"	9.0×10^{-4}	235

表2からわかるように本発明の薄膜No. (1) ~ (30)は比較例の薄膜 (A) ~ (C) に比べて室温付近でのイオン伝導性、成膜性ともに優れており、また、比較例の薄膜 (D) ~ (E) に比べて室温付近でのイオン伝導性が優れていることがあきらかである。

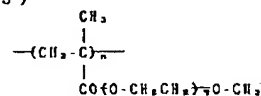
実施例 2

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_n-\text{OCH}_3$ 4 g (3 mmol)、
 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CO}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_n-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 0.05 g
 (1.6×10^{-4} mol)、 LiClO_4 0.4 g、プロピレンカーボネート 2 ml、及びアゾビスイソブチロニトリル 10 mg をメチルエチルケトン 5 ml に溶解させ、テフロン板上にキャストした。このキャスト液にアルゴンガス雰囲気下、90℃で2時間熱重合させ、さらに80℃、105 mmHg の減圧下で60分間乾燥して表3中に示した無色で透明性に優れた薄膜No. (31)を得た。

さらに同様の操作で表3に示した薄膜No. (32) ~ (64)を得た(高分子化合物を構成するモノマーについては表1参照)。

また、比較例としてポリマー (Polymer)、25巻、1600頁(1984年)に記載されている下記重合体 (E-3) をアセトニトリルに溶解した後にキャストし、更にアセトニトリルを減圧下で除去して、薄膜 (G)、(H)、(I) を得た。

(E-3)



(Mw = 約 80,000)

このようにして得た薄膜について実施例1と同様にしてイオン伝導度と成膜性を評価した。

結果を表3に示した。

(以下余白)

- 4 3 -

表 3

No.	高分子化合物	Li塩	カーボネート化合物	PPD単位/リ	重合方法	イオン伝導度 (s/cm)	引張強度 (g)
(31)	P-14 4g	LiClO ₄	プロピレンカーボネート 2ml	8	加熱重合	3.5×10^{-4}	275
(32)	"	"	" 3ml	"	"	5.2×10^{-4}	275
(33)	"	"	" 4ml	"	"	7.9×10^{-4}	260
(34)	P-31 4g	"	" 2ml	"	"	4.5×10^{-4}	285
(35)	"	"	" 3ml	"	"	4.9×10^{-4}	275
(36)	"	"	" 4ml	"	"	5.9×10^{-4}	250
(37)	P-34 4g	"	" 2ml	"	"	4.7×10^{-4}	>300
(38)	"	"	" 4ml	"	"	9.0×10^{-4}	290
(39)	"	"	" 5ml	"	"	9.8×10^{-4}	255

- 4 5 -

- 4 4 -

表 3 (続き1)

No.	高分子化合物	Li塩	カーボネート化合物	PPD単位/リ	重合方法	イオン伝導度 (s/cm)	引張強度 (g)
(40)	P-35 4g	LiClO ₄	プロピレンカーボネート 3ml	8	加熱重合	7.0×10^{-4}	295
(41)	P-48 4g	"	" 2ml	"	"	5.1×10^{-4}	270
(42)	"	"	" 4ml	"	"	8.5×10^{-4}	250
(43)	P-49 4g	"	" 3ml	"	"	6.5×10^{-4}	255
(44)	"	"	" 5ml	"	"	9.6×10^{-4}	235
(45)	P-52 4g	"	" 2ml	"	"	4.1×10^{-4}	275
(46)	"	"	" 4ml	"	"	6.8×10^{-4}	270
(47)	P-7 4g	"	" 2ml	"	"	3.8×10^{-4}	260
(48)	"	"	" 4ml	"	"	7.0×10^{-4}	235

- 4 6 -

表 3 (続き 2)

No	高分子化合物	Li塩	カーボネート化合物	PEO単位/1	重合方法	イオン伝導度 (s/cm)	引張強度 (g)
(49)	P-15 4g	LiClO ₄	プロピレンカーボネート 2mol	8	加熱重合	5.0×10^{-4}	275
(50)	"	"	" 4mol	"	"	6.2×10^{-4}	270
(51)	"	"	" 4mol	6	"	7.1×10^{-4}	265
(52)	P-22 4g	"	エチレンカーボネート 2mol	8	"	4.8×10^{-4}	>300
(53)	"	"	" 4mol	"	"	5.1×10^{-4}	280
(54)	P-25 4g	LiSO ₃ F ₃	" 2mol	12	"	5.5×10^{-4}	285
(55)	"	"	" 4mol	16	"	8.7×10^{-4}	270
(56)	P-28 4g	"	プロピレンカーボネート 2mol	12	"	3.1×10^{-4}	275
(57)	"	"	" 4mol	12	"	6.6×10^{-4}	245

- 47 -

表 3 (続き 4)

No	高分子化合物	Li塩	カーボネート化合物	PEO単位/1	重合方法	イオン伝導度 (s/cm)	引張強度 (g)
(1)	E-3 4g	LiClO ₄	—	16	加熱重合	4.1×10^{-4}	55

- 49 -

表 3 (続き 3)

No	高分子化合物	Li塩	カーボネート化合物	PEO単位/1	重合方法	イオン伝導度 (s/cm)	引張強度 (g)
(58)	P-55 4g	LiClO ₄	プロピレンカーボネート 2mol	12	加熱重合	5.1×10^{-4}	260
(59)	"	"	" 3mol	12	"	5.5×10^{-4}	260
(60)	"	"	" 4mol	12	"	7.8×10^{-4}	240
(61)	P-64 4g	"	" 4mol	"	"	5.8×10^{-4}	200
(62)	P-65 4g	"	" 4mol	"	"	1.9×10^{-4}	215
(63)	P-66 4g	"	" 4mol	"	"	1.8×10^{-4}	255
(64)	P-67 4g	"	" 4mol	"	"	2.1×10^{-4}	270
(C)	E-3 4g	"	—	8	"	5.0×10^{-4}	70
(H)	"	"	—	12	"	7.2×10^{-4}	65

- 48 -

表 3 からわかるように本発明の薄膜 No (31) ~ (64) は比較例の薄膜 (C)、(H)、(I) に比べて室温付近でのイオン伝導性、成膜性ともに良好であることが明らかである。

(発明の効果)

本発明によると、室温付近でのイオン伝導性に優れ、成膜性も良好な高分子固体電解質を得ることができる。

代理人 弁理士 (8107) 佐々木 清 隆
(ほか 3 名)



手続補正書

平成1年 6 月 28 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第118680号

2. 発明の名称

高分子固体電解質

3. 補正をする者

事件との関係: 特許出願人

名称 (520) 富士写真フイルム株式会社

4. 代理人

住所 〒100

東京都千代田区霞が関3丁目8番1号
虎の門三井ビル14階 電話 (581)-9601 (代表)
鈴木 中子 事務 所氏名 弁理士 (8107) 佐々木 清隆
(ほか3名)

5. 補正命令の日付: (自発)

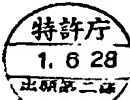
6. 補正により増加する請求項の数: 0

7. 補正の対象

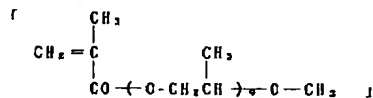
明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の欄を次の通りに補正する。

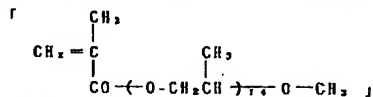
方式
審査

(5) 同書第20頁「M-22の構造式」を



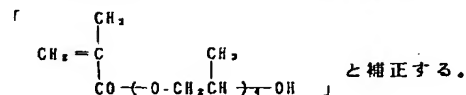
と補正する。

(6) 同書第21頁「M-23の構造式」を



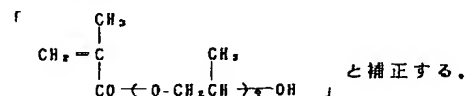
と補正する。

(1) 明細書第20頁「M-18の構造式」を



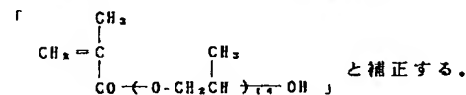
と補正する。

(2) 同書第20頁「M-19の構造式」を



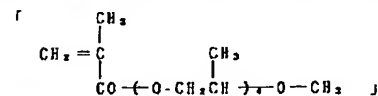
と補正する。

(3) 同書第20頁「M-20の構造式」を



と補正する。

(4) 同書第20頁「M-21の構造式」を



と補正する。